

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-172085

(P2017-172085A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO6M 15/233 (2006.01)	DO6M 15/233	4L033
DO6M 15/227 (2006.01)	DO6M 15/227	
DO6M 15/693 (2006.01)	DO6M 15/693	
DO6M 101/00 (2006.01)	DO6M 101:00	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2016-61434 (P2016-61434)
 (22) 出願日 平成28年3月25日 (2016. 3. 25)

(71) 出願人 000000077
 アキレス株式会社
 東京都新宿区北新宿二丁目2番1号
 (72) 発明者 沖野 有香里
 東京都新宿区北新宿二丁目2番1号 ア
 キレス株式会社内
 Fターム(参考) 4L033 AA09 AB05 AC05 CA12 CA13
 CA68

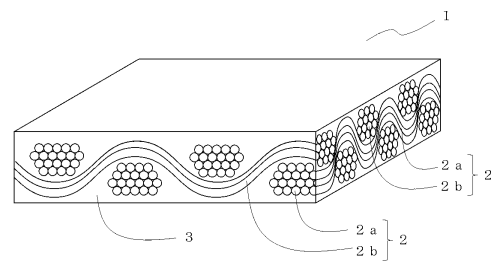
(54) 【発明の名称】 透明不燃シート

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い透明性と適度な柔軟性を有し、且つ経時によって可塑剤のブリードが生じない透明不燃シートの提供

【解決手段】 ガラス繊維織布 2 に、熱可塑性樹脂 3 が含まれている透明不燃シート 1 であり、熱可塑性樹脂 3 は、スチレンとブタジエンの共重合体を水素添加したスチレン系熱可塑性エラストマーであり、該水素添加されたブタジエン部分のSP値が $17.5 (J/cm^3)^{0.5}$ 以上であり、全光線透過率が80%以上で、且つヘイズ値が30%以下であり、好ましくはガラス繊維織布 2 と熱可塑性樹脂 3 との屈折率差が0.03以下である透明不燃シート 1。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス繊維織布に、熱可塑性樹脂が含浸している透明不燃シートであり、
前記熱可塑性樹脂は、スチレンとブタジエンの共重合体を水素添加したスチレン系熱可塑性エラストマーであり、

該水素添加されたブタジエン部分のSP値が $17.5(J/cm^3)^{0.5}$ 以上であり、

全光線透過率が80%以上で、且つヘイズ値が30%以下であることを特徴とする透明不燃シート。

【請求項 2】

前記ガラス繊維織布と前記熱可塑性樹脂との屈折率差が0.03以下であることを特徴とする請求項1に記載の透明不燃シート。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラス繊維織布に熱可塑性樹脂を含浸させた透明不燃シートに関し、詳しくは、前記熱可塑性樹脂として、スチレンとブタジエンの共重合体を水素添加したスチレン系熱可塑性エラストマーを用いた透明不燃シートに関する。

【背景技術】

20

【0002】

ガラス繊維織布に樹脂を含浸した不燃又は難燃シートは、火災時等の煙の充満を防ぐ防煙垂壁・垂幕又はカーテン、装飾物であると同時に天井からの落下物を受け止める役割も果たす天井用垂幕などの素材として用いられている。

【0003】

このガラス繊維織布と樹脂からなるシートとしては、前記樹脂として、熱硬化性樹脂を用いた特許文献1や、塩化ビニル系樹脂といった熱可塑性樹脂を用いた特許文献2や特許文献3が存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0004】

【特許文献1】特開2013-119601号公報

【特許文献2】W02009/063809号公報

【特許文献3】特開2015-077756号公報

【0005】

上記特許文献1には、シランカップリング剤により表面処理したガラス繊維織物にジアリルフタレートと不飽和ポリエステル樹脂からなる熱硬化性樹脂混合法物を含浸させた透明不燃シートが開示されている。

また、上記特許文献2には、ガラス繊維織物に、塩化ビニル系樹脂を含む樹脂組成物を含浸させた繊維強化樹脂シートが開示され、特許文献3には更に表面に塩化ビニル樹脂シートを積層させたものが開示されている。

40

【0006】

しかし、前記特許文献1において、熱硬化性樹脂は一般に未硬化の段階では液状のもの等が多く、粘度等の調整によってガラス繊維織物への含浸が行い易い。また熱硬化後は耐熱性が高いというメリットがあるが、一方で、硬化時に嫌気環境下にするといった専用の製造工程を必要としていた。

次いで、前記特許文献2において、塩化ビニル系樹脂等は、安価であり、コスト面等で好適である上、自己消火性も有しているため、難燃又は不燃という観点では好ましいが、一方で、経時で表面に可塑剤がブリードし、表面がべたつく等の問題があった。また、樹脂とガラス繊維織布との屈折率差や密着性の低さ等からガラス繊維織布が白く浮いて見え

50

る白化現象が生じ易いという問題があった。尚、前記ブリード性に関しては、特許文献3において、420を超える高い分子量の可塑剤を使用するなどの対策が検討されたが、完全に抑制できるものではなかった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記課題を解決するためになされたもので、特別な製造工程を必要とせず、高い透明性を有し、且つ経時によって可塑剤のブリードが生じない透明不燃シートを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本発明は、(1)ガラス繊維織布に、熱可塑性樹脂を含浸させた透明不燃シートであり、前記熱可塑性樹脂は、スチレンとブタジエンの共重合体を水素添加したスチレン系熱可塑性エラストマーであり、該水素添加されたブタジエン部分のSP値が $17.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 以上であり、全光線透過率が80%以上で、ヘイズ値が30%以下であることを特徴とする透明不燃シート。

また、(2)前記ガラス繊維織布と前記熱可塑性樹脂との屈折率差が0.03以下とすることが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明の透明不燃シートは、高い透明性を有し、また、特別な製造工程を必要とせず、従来公知の方法で効率よく製造することができる。

また、可塑剤を使用していないため、シート表面への可塑剤のブリードが生じることがなく、経時による表面のべたつき等が発生しない。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の透明不燃シートの一実施形態を示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に図面を参照して、本発明の透明不燃シートの好ましい実施形態について、詳細に説明する。

尚、本発明でいう「不燃」とは、国土交通省の告示により定められた試験に合格したものである。

【0012】

図1は、本発明の透明不燃シートの一実施例の断面の概略図を示す斜視図である。

詳しくは、ガラス繊維からなる縦系2a及び横系2bで構成されるガラス繊維織布2に熱可塑性樹脂3を含浸させたものである。

【0013】

従って、本発明の透明不燃シートは、ガラス繊維織布2を構成する繊維の隙間へ熱可塑性樹脂3が含浸した状態で構成されており、不燃性に加え、良好な透明性を有するものである。

【0014】

<ガラス繊維織布>

本発明におけるガラス繊維織布2は、上記の通りガラス繊維からなる縦系2a及び横系2bから構成される織布である。

【0015】

前記ガラス繊維織布を構成するガラス繊維としては、公知のガラス繊維を用いることができ、例えば、汎用の無アルカリガラス繊維(Eガラス)、耐酸性の含アルカリガラス繊維(Cガラス)、耐アルカリ性ガラス繊維(ARガラス)、高強度且つ高弾性率のガラス繊維(Sガラス、Tガラス)等が挙げられる。

10

20

30

40

50

中でも汎用性や熱可塑性樹脂 3 との屈折率差の面から E ガラスが好ましく、また、柔軟性の観点では S ガラスや T ガラス等が好ましい。

【0016】

また、ガラス繊維織布 2 を構成するガラス繊維は、フィラメントの直径が 4 ~ 7 μm の範囲であることが好ましい。ガラス繊維の直径を前記範囲とすることで、繊維織布の強度が良好であり、且つ繊維間への熱可塑性樹脂 3 の含浸が良好である。

【0017】

更に、前記ガラス繊維織布 2 は、ガラス繊維織布 2 を構成するガラス繊維が、シランカップリング剤等で表面処理されていることが好ましい。

ガラス繊維が前記表面処理されていることで、熱可塑性樹脂 3 との密着性が高まり、屈曲時等において、ガラス繊維と熱可塑性樹脂 3 との剥離によるシートの白化が抑制でき、良好な透明性を維持することができる。

10

【0018】

また、前記ガラス繊維織布 2 は、目付け量が 20 ~ 100 g/m^2 で、厚みが 20 ~ 100 μm であることが好ましい。

ガラス繊維織布 2 の目付け量が 20 g/m^2 未満又は厚みが 20 μm 未満の場合、熱可塑性樹脂 3 の含浸は良好に行われるが、シートの強度が低かったり、加工時に変形が生じるおそれがある。一方、目付け量が 100 g/m^2 を超える又は厚みが 100 μm を超える場合、ガラス繊維間への熱可塑性樹脂 3 の含浸が困難となり、透明不燃シート 1 の透明性が低下するおそれがある。

20

【0019】

更に、前記ガラス繊維織布 2 は、該ガラス繊維織布を構成している隣接する縦系 2 a の繊維束間の隙間及び隣接する横系 2 b の繊維束間の隙間が 0.5 mm 以下であることが好ましい。前記範囲以上の隙間が存在する場合、不燃性が得られ難くなるおそれがある。

【0020】

< 熱可塑性樹脂 >

本発明における熱可塑性樹脂 3 は、スチレンとブタジエンの共重合体を水素添加処理したスチレン系熱可塑性エラストマーであり、該水素添加処理されたブタジエン部分の SP 値が 17.5 (J/cm^3)^{0.5} 以上である。

前記 SP 値が 17.5 (J/cm^3)^{0.5} 以上であることによって、無機材料との密着性が向上し、ガラス繊維織布 2 への熱可塑性樹脂 3 の含浸が良好であり、且つ屈曲時等におけるガラス繊維と熱可塑性樹脂 3 との剥離が生じ難くなり、白化の抑制や、ヘイズ値を 30% 以下とすることが可能となる。

30

【0021】

また、前記熱可塑性樹脂 3 は、屈折率が 1.53 ~ 1.56 のものが好ましい。屈折率が前記範囲のものであれば、ガラス繊維織布 2 の屈折率に近く、透明性を得られ易い。更に、前記範囲内において、ガラス繊維織布 2 との屈折率差が 0.03 以下のものが好ましく、0.02 以下とするとより好ましい。屈折率差が前記範囲のものであると透明不燃シート中のガラス繊維織布 2 が目立ち難くなり、高い透明性が得られ易い。

【0022】

前記スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレン系モノマーとブタジエン系モノマーとのランダム共重合体、又は、スチレン系モノマーとブタジエン系モノマーとのランダム共重合体ブロックと、スチレン系重合体ブロック及び/又はブタジエン系重合体ブロックからなるブロック共重合体等が挙げられる。

40

【0023】

前記スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 N, N -ジメチル- p -アミノエチルスチレン、 N, N -ジエチル- p -アミノエチルスチレン等が挙げられ、コスト面等から、スチレン、又は α -メチルスチレンが好ましい。これらスチレン系モノマーは、単独でも 2 種以上併用してもよい。

【0024】

50

一方、前記ブタジエン系モノマーとしては、例えば、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等が挙げられ、コスト面等から、1,3-ブタジエンが好ましい。これらブタジエン系モノマーは、単独でも2種以上併用してもよい。

【0025】

尚、前記水素添加処理（以下水添と記載）とは、前記ブタジエンに基づく二重結合を水添により飽和化する処理である。

本発明における熱可塑性樹脂3の水添率は90%以上が好ましく、完全水添されていることがより好ましい。

【0026】

前記熱可塑性樹脂3の付着量としては、 $10 \sim 150 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $30 \sim 150 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。前記付着量が 10 g/m^2 未満の場合、樹脂が少なすぎてガラス繊維を被覆しきれず、高い透明性が得られ難くなるおそれがあり、一方、 150 g/m^2 を超える場合、得られるシートにおける樹脂比率が高くなりすぎ、不燃規格の合格が困難になるおそれがある。

【0027】

<その他添加剤>

前記熱可塑性樹脂3に対し、本発明の効果を阻害しない範囲で、ブリード性を有するものを除き、公知の添加剤を添加することもできる。例えば着色用顔料や無機フィラー等が挙げられる。

【0028】

また、本発明の透明不燃シートは、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、他の効果を奏する層を積層することもできる。

【0029】

<透明性>

本発明の透明不燃シート1の透過率は、スガ試験機株式会社製ヘイズメーターHZ-V3による全光線透過率で80%以上であり、より好ましくは90%以上である。前記透過率が80%以上であることによって高い透明性を有し、例えば、防災用のカーテンとして使用した際はシートの反対側が視認でき、また、防災垂壁等で天井に吊った際は、照明等の輝度を過度に低下させることがない。

【0030】

<ヘイズ値>

本発明の透明不燃シート1のヘイズ値は、30%以下であることが好ましく、20%以下とするとより好ましい。ヘイズ値が前記範囲内であることによって、得られるシートの反対側の視認性が向上する。

【0031】

<柔軟性>

本発明の透明不燃シート1は、高い柔軟性を有し、繰り返し屈曲させた際に、屈曲箇所折れ皺が入り難いことが好ましい。これにより折り曲げ時にひび割れや白化が生じ難く、また、災害時等で設置箇所から透明不燃シートが落下しても、決して割れたりせず、破片等による怪我につながる可能性が低いこと好ましい。

【0032】

<製造方法>

本発明の透明不燃シート1の製造方法としては、以下に示す溶液含浸法やコーティング法、ラミネート法、等が挙げられ、ガラス繊維間への含浸の観点から溶液含浸法が好ましい。

【0033】

<溶液含浸法>

熱可塑性樹脂を、所定の溶媒で所定濃度に溶解・希釈し、熱可塑性樹脂溶液を調整する（工程1）。次いで、前記工程1で調整した熱可塑性樹脂溶液にガラス繊維織布を浸漬させる（工程2）。前記工程2にて、ガラス繊維織布に前記熱可塑性樹脂溶液が充分含浸し

10

20

30

40

50

た後に、該ガラス繊維織布を取り出し、ロール圧搾して余分な溶液を絞った後、又はロール圧搾せず自重にて余分な溶液を排除させながら、所定温度で加熱・乾燥させる（工程3）。

【0034】

前記工程1において、熱可塑性樹脂を溶解させる際に用いる溶媒としては、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン（THF）、クロロホルム等が使用でき、中でも作業効率の観点からトルエンが好ましい。

【0035】

また、前記工程1における熱可塑性樹脂溶液の濃度としては、10～30%とすることが好ましい。前記濃度が10%未満の場合、ガラス繊維織布へ溶液の含浸が容易ではあるが、樹脂付着量が少なくなり易く、所定の透明性を得られ難くなるおそれがある。一方、30%を超える場合、溶液の粘度が高くなり、ガラス繊維織布へ溶液が含浸し難くなり、透明性や製造効率が低下するおそれがある。

この際、前記熱可塑性樹脂溶液の粘度としては50～2500cpsとすると含浸及び樹脂付着量の面で好ましい。

【0036】

更に、前記溶液含浸法で得られた透明不燃シートに、熱プレス等の処理を加え、表面平滑性を向上させることもできる。

【0037】

<ラミネート法>

離型シート上にて熱可塑性樹脂シートを成形し、熱プレスで加熱溶融しながらガラス繊維織布と樹脂を張り合わせ、離型シートを剥離する。

【実施例】

【0038】

本発明の透明不燃シートに関し、実施例を用いて詳細に説明する。ただし、本発明の透明不燃シートはこれら実施例になんら限定されるものではない。

【0039】

<使用した試料>

[用いた樹脂]

・水素添加されたブタジエン部分のSP値が $17.5(J/cm^3)^{0.5}$ 以上のスチレン系熱可塑性エラストマー

熱可塑性樹脂A：旭化成ケミカルズ株式会社製、S.O.E.S1605（屈折率：1.559）

熱可塑性樹脂B：旭化成ケミカルズ株式会社製、S.O.E.S1606（屈折率：1.536）

熱可塑性樹脂C：旭化成ケミカルズ株式会社製、S.O.E.S1611（屈折率：1.53）

・水素添加されたブタジエン部分のSP値が $17.5(J/cm^3)^{0.5}$ 未満のスチレン系熱可塑性エラストマー

熱可塑性樹脂D：旭化成ケミカルズ株式会社製、タフテックH1043（屈折率：1.549）

・参考用の樹脂

熱可塑性樹脂E：塩化ビニル樹脂（屈折率：1.559）

熱硬化性樹脂F：不飽和ポリエステル樹脂（屈折率：1.554）

[ガラス繊維織布]

ガラス繊維織布A：屈折率1.558のEガラスからなり、繊維の直径が $5\mu m$ 、目付け量が $31.5g/m^2$ 、厚みが $29\mu m$ 、密度（縦/横）が70/70本/25mmのガラスクロス

ガラス繊維織布B：屈折率1.558のEガラスからなり、フィラメントの直径が $4.5\mu m$ 、目付け量が $23.5g/m^2$ 、厚みが $0.021\mu m$ 、密度（縦/横）が69/7

10

20

30

40

50

2本 / 25mmのガラスクロス

【0040】

<各評価>

[透明性]

以下の(I)~(III)の方法にて透明性について評価した。

(I)ヘイズメーター(スガ試験機株式会社製ヘイズメーターHZ-V3)にて全光線透過率を測定した。

(II)ヘイズメーター(スガ試験機株式会社製ヘイズメーターHZ-V3)にてヘイズ値を測定した。

(III)デジタルマイクロスコープ(キーエンス株式会社製VHX-5000)を用い、200倍の倍率でサンプルを観察し、白化面積比率を輝度抽出領域の面積計測にて算出し、以下の基準で評価した。

: 10%未満

: 10%以上15%未満

: 15%以上20%未満

x: 20%以上

[不燃性]

発熱性試験を行った結果を以下の(i)~(iii)の基準を確認し、全てクリアしたものを合格と認定し、一つでも満たさないものを不合格とした。

・輻射電気ヒーターから基材の表面に50kW/m²の輻射熱を照射する発熱性試験において、次の基準を満たすこと。

(i)加熱開始後20分の総発熱量が、8MJ/m²以下であること。

(ii)加熱開始後20分の最高発熱速度が、10秒以上継続して200kW/m²を超えないこと。

(iii)発熱性試験後のサンプル状態は、防火上有害な変形、熔融、亀裂、その他の損傷が生じないこと。

[ブリード性]

得られたシートを40℃のオープンに48時間曝し、表面の状態を確認し、以下の基準で評価した。

: 表面の状態に変化はなかった。

x: 表面に可塑剤がブリードし、べたつきが生じた。

【0041】

[実施例1~6、比較例1]

熱可塑性樹脂A~Dを、トルエンで溶解・希釈し、熱可塑性樹脂溶液を調整した(工程1)。次いで攪拌状態の前記熱可塑性樹脂溶液にガラス繊維織布A又はBを浸漬し(工程2)、その後取り出し、温度130℃で5分間乾燥させ、透明不燃シートを得た(工程3)。

【0042】

[参考例1]

熱可塑性樹脂Eからなるゾルをガラス繊維織布Aに含浸させ、その後熱可塑性樹脂Eからなるシートを貼り合わせた。

[参考例2]

常温23℃で液状(オイル状)の熱硬化性樹脂Fへガラス繊維織布Aを浸漬し、その後取り出して温度150℃のオープンで10分間加熱し、樹脂を硬化させた。

【0043】

10

20

30

40

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	参考例1	参考例2
熱可塑性樹脂	A	○	○	○			○			
	B				○					
	C					○				
	D							○		
	E								○	
熱硬化性樹脂 F										○
ガラス繊維織物A		○	○	○	○	○		○	○	○
ガラス繊維織物B							○			
含浸樹脂とガラス繊維織物との屈折率差		0.001	0.001	0.001	0.022	0.028	0.001	0.009	0.001	0.004
付着量(g/m ²)		50	100	150	100	90	100	50	100	100
透明性	I (%)	90.3	91.2	90.4	91.2	90.3	91.3	90.2	91.9	90.0
	II (%)	7.1	5.2	5.0	24.9	15.3	3.0	25.9	3.4	4.0
	III	○	◎	◎	△	○	○	×	◎	◎
不燃性		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
ブリード性		○	○	○	○	○	○	○	×	○

10

【産業上の利用可能性】

【0044】

20

本発明の透明不燃シートは、高い透明性を有する上、可塑剤のブリードも生じない為、前記透明性や柔軟性等の物性が経時で低下することもない。従って災害対策用の防煙垂壁や、装飾と落下物防止兼務の天井用垂幕などの素材に好適に使用できる。

また、不燃性に加えて高い透明性を有しているため、光拡散性を有する層を積層させたり、光拡散効果を表面に付与する等、光拡散シート等の基材としても好適に使用することができる。

【符号の説明】

【0045】

- 1：透明不燃シート
- 2：ガラス繊維織布
- 2a：縦糸
- 2b：横糸
- 3：熱可塑性樹脂

30

【 図 1 】

